

others : ①

MALIC ACID MONOAMIDE COMPOSITIONS AND THEIR PRODUCTION

Patent Number: JP2000034263
Publication date: 2000-02-02
Inventor(s): TAKAOKA HIROMITSU; ICHIKAWA CHIAKI; SUZUKI NORIKO; NAGAOKA YOSHIO
Applicant(s):: LION CORP
Requested Patent: ☐ JP2000034263 (JP00034263)
Application Number: JP19980200929 19980715
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C235/06 ; C07C231/02 ; C11D1/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain at a low cost the subject high-purity compositions useful for e.g. detergents, cosmetics, medicaments, as a mild surfactant having natural substance skeleton by making the compositions include a specified amount of the corresponding specific β-modification.

SOLUTION: The malic acid monoamide compositions are obtained by including ≥ 50 wt.% of the corresponding β-modification of the formula (R1 is H or acetyl; R2 is a 6-24C hydrocarbon; R3 is H or a 1-18C hydrocarbon; M is H, an alkali metal ion or the like); more precisely, this composition is obtained according to the following steps: pref. 2-2.5 mol of acetic anhydride is reacted with 1 mol of malic acid in the presence of a catalyst (e.g. sulfuric acid) pref. at ≤ 80 deg.C for 0.5-3 h to form acetylated malic anhydride; wherein the amount of the catalyst to be used is 0.01-5 wt.% based on the malic acid; subsequently, pref. 0.8-1.0 mol of a primary or secondary amine is reacted with 1.0 mol of the acetylated malic anhydride pref. at a temp. of ≤ 70 deg.C for 0-2 h.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34263

(P 2000-34263A)

(43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C235/06		C07C235/06	4C083
231/02		231/02	4H003
C11D 1/28		C11D 1/28	4H006
// A61K 7/075		A61K 7/075	
7/50		7/50	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全6頁)			

(21) 出願番号 特願平10-200929
(22) 出願日 平成10年7月15日(1998.7.15)

(71) 出願人 000006769
ライオン株式会社
東京都墨田区本所1丁目3番7号
(72) 発明者 高岡 弘光
東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン
株式会社内
(72) 発明者 市川 千昭
東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン
株式会社内
(74) 代理人 100095555
弁理士 池内 寛幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リンゴ酸モノアミド類組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

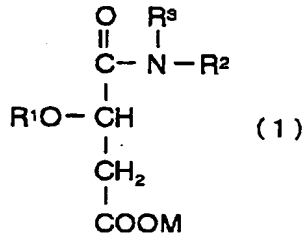
【課題】 従来技術の問題点を解決した不純物の少ない
リンゴ酸モノアミド類の組成物及びその製造方法を提供
することを目的とする。

【解決手段】 リンゴ酸、無水酢酸及び触媒を混合、攪
拌することによって得られるアセチル化無水リンゴ酸
と、炭素数6～24の炭化水素基を有する第一アミン又
は炭素数6～24の第一炭化水素基と炭素数1～18の
第二炭化水素基とを有する第二アミンとを反応させて、
リンゴ酸モノアミド類組成物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で表されるβ-体を50重量%以上含有するリンゴ酸モノアミド類組成物。

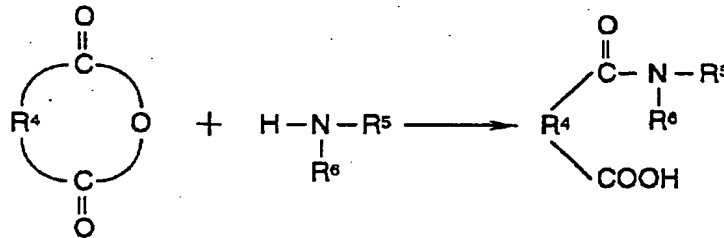
【化1】



(式中、R¹ は水素原子又はアセチル基を示し、R² は炭素数6～24の炭化水素基を示し、R³ は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、Mは水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウムイオンを示す)

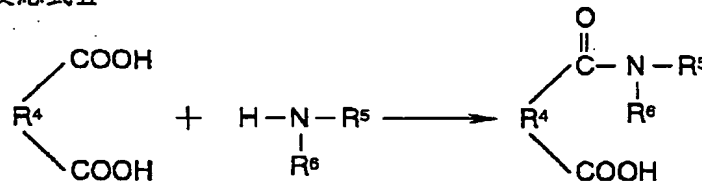
【請求項2】 アセチル化無水リンゴ酸と、第一アミン又は第二アミンとを反応させることを特徴とするリンゴ

反応式I



【0005】

反応式II



【化3】

【0006】 (上記反応式I及びII中、

R⁴ : エチレン基又はヒドロキシエチレン基

R⁵ : 炭素数6～24の炭化水素基

R⁶ : 水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示す)

【0007】 リンゴ酸モノアミド類においても同様の方法で製造は可能であるが、いずれの方法を用いても、リンゴ酸が水酸基を有することに起因した不純物を多く含む。上記反応式Iで示される方法の場合には、原料であるリンゴ酸無水物を高純度で得ることが難しい。また、上記反応式IIで示される方法の場合には、反応温度が高いため、マレイン酸誘導体やリンゴ酸ジアミドの副生が起る。これらの不純物は、製造工程中に特別な精製工程を必要とする。

【0008】

【発明が解決しようとしている課題】 従来の技術におい

酸モノアミド類組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高純度のリンゴ酸モノアミド類組成物及びその有利な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リンゴ酸モノアミド類は、天然物骨格を有するマイルドな界面活性剤として、洗浄剤、化粧品、医薬等に使用される非常に有用な製品である。

10 【0003】 一般にジカルボン酸モノアミド類を製造する方法としては、ジカルボン酸無水物とアミンとを原料として開環アミド化させる方法(下記の反応式I)と、ジカルボン酸とアミンとを原料として脱水アミド化させる方法(下記の反応式II)(中間体であるイミド経由法を含む)とが知られている。

【0004】

【化2】

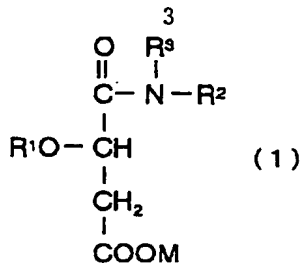
て、リンゴ酸モノアミド類を製造する際には多くの副生物の生成が起り、工業的に満足されるものではなかった。本発明は、工業的に容易に、安価で、特別な精製工程を必要としない、不純物量の少ない新規なリンゴ酸モノアミド類組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために、本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物は、下記の一般式(1)で表されるβ-体を50重量%以上含有することを特徴とする。

【0010】

【化4】



【0011】(式中、R¹ は水素原子又はアセチル基を示し、R² は炭素数6～24の炭化水素基を示し、R³ は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、M は水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウムイオンを示す)

【0012】また、本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物の製造方法は、アセチル化無水リンゴ酸と、第一アミン又は第二アミンとを反応させることを特徴とする。

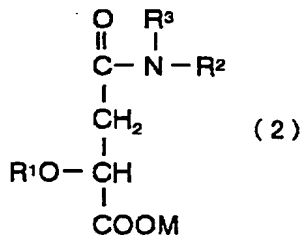
【0013】

【発明の実施の形態】本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物は、上記の一般式(1)で表されるβ-体を50重量%以上、好ましくは80～100重量%含有する。

【0014】尚、β-体とは上記の一般式(1)で表されるリンゴ酸モノアミドであるが、α-体、β-体はカルボキシル基基準の置換基の位置により、下記の一般式(2)で表されるα-体と区別する。

【0015】

【化5】



(式中、R¹ は水素原子又はアセチル基を示し、R² は炭素数6～24の炭化水素基を示し、R³ は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、Mは水素原子、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は有機アンモニウムイオンを示す)

【0016】本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物は、α-体とβ-体との重量比については、α-体/β-体=50/50～0.1/99.9、好ましくは20/80～0.1/99.9の範囲にある。

【0017】さらに、本発明のリンゴ酸モノアミド組成物は、不純物であるジアミドの含有割合は5重量%以下、マレイン酸アミド(イミド)の含有割合は10重量%以下、フマル酸アミドや酢酸アミド等のその他の成分の含有割合は20重量%以下である。

【0018】本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物の製造方法としては、まず、リンゴ酸、無水酢酸及び触媒を混合、撹拌することによってアセチル化無水リンゴ酸を

得る。混合、撹拌の方法は特に限定されず、通常は、無水酢酸にリンゴ酸を分散させ、その分散液に徐々に触媒を加えるか、あるいは無水酢酸に触媒を分散または溶解させ、その触媒分散液または触媒溶液にリンゴ酸を徐々に添加する方法がとられる。尚、リンゴ酸はD体又はL体の光学異性体単独でもよく、また、ラセミ体でもよい。

【0019】反応温度は、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは80℃以下で実施される。反応温度が100℃を超える場合、リンゴ酸の脱水反応が競争して起こり、無水マレイン酸やフマル酸、重合物副生の原因となる。反応時間は、0.5～3時間程度である。

【0020】触媒は、リンゴ酸及び無水酢酸と反応せず、カルボニル基を活性化させるものであれば良く、通常は酸又は塩基触媒、好ましくは硫酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、磷酸、塩化水素等の酸触媒、さらに好ましくは硫酸が用いられる。

【0021】反応には、必要に応じて有機溶媒を用いることができ、生成物を溶解し、かつ反応しないヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル及び酢酸が適している。

【0022】反応モル比は、リンゴ酸/無水酢酸=1/2～1/5の範囲が好ましく、さらに好ましくは1/2～1/2.5の範囲である。モル比が1/2より大きくリンゴ酸が過剰の時、未反応リンゴ酸が残存すると共に、反応中の粘度が高まり、スムーズな反応進行ができない。モル比が1/5より小さく無水酢酸が過剰の時、反応後の副生酢酸および未反応無水酢酸の除去に多大な労力がかかり、好ましくない。

【0023】また、触媒の添加量は、リンゴ酸の重量に対して0.01～5重量%である。さらに、有機溶媒を用いる場合の有機溶媒の使用量は、リンゴ酸の重量に対して0～5倍量である。

【0024】従来の技術では、リンゴ酸モノアミド類を製造する際において、前記反応式Iで示される方法の原料となるリンゴ酸無水物を高純度で製造することは困難であった。しかし、このような方法によって、高純度アセチル化無水リンゴ酸が得られる。

【0025】次に、得られたアセチル化無水リンゴ酸と、第一アミン又は第二アミンとを反応させる。

【0026】本発明で用いられる第一アミンとしては炭素数6～24の炭化水素基を有する第一アミンが好ましく、第二アミンとしては炭素数6～24の第一炭化水素基と炭素数1～18の第二炭化水素基とを有する第二アミンが好ましい。

【0027】第一アミンの具体例としては、例えば、炭化水素基がヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル(ラウリル)、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル(ステアリル)、オクタデセニ

ル(オレイル)、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル等のアルキル基又はアルケニル基等であるアミンや、これらの混合物である植物油、動物油由来のアミン等が挙げられる。これらの中でも、溶解性の点で、炭素数8~18のアルキル基又はアルケニル基を有するアミンが好ましい。

【0028】第二アミンの具体例としては第一炭化水素基がヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル(ラウリル)、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル(ステアリル)、オクタデセニル(オレイル)、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル等のアルキル基又はアルケニル基等で、第二炭化水素基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル(ラウリル)、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル(ステアリル)、オクタデセニル(オレイル)等のアルキル基又はアルケニル基等であるアミンや、これらの混合物である植物油、動物油由来のアミン等を挙げることができる。これらの中でも、溶解性の点で、第一炭化水素基が炭素数8~18のアルキル基又はアルケニル基であり第二炭化水素基が炭素数1~6のアルキル基であるアミンが好ましい。

【0029】第一アミン又は第二アミンとアセチル化無水リンゴ酸との反応モル比は、アミン/アセチル化無水リンゴ酸=0.5/1.0~1.0/1.0の範囲が好ましく、より好ましくはアミン/アセチル化無水リンゴ酸=0.8/1.0~1.0/1.0である。アミンが過剰になるとジアミドが副生し、モル比が0.5/1.0未満ではアミド化合物の生成量が少なくなり、経済的でない。

【0030】反応温度は100℃以下が好ましく、より好ましくは70℃以下である。100℃を超えると脱酢

カラム:「Ultra1 (HEWLETT PACKARD)」

直径0.2mm×25m×0.11μm

温度:Column:50℃(0min)→(15℃/min)→300℃(8min)

Inj.:300℃

Det.:FID 320℃

【0038】HPLC:アミド結合をもつ化合物が分析対象である。

カラム:「Inertsil ODS-3」、直径4.0mm×100mm×3μm (GLサイエンス(株)製)

移動相:アセトニトリル/水=6/4 25mM KH₂PO₄

流速:1.0mL/min

酸反応によりマレイン酸アミド、フマル酸アミド等の副生成物が増す。反応時間は、アミン全量添加後、0~2時間程度である。

【0031】さらに反応には必要に応じて有機溶媒、例えば、ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル及び酢酸等を用いることができ、生成物を溶解し、かつ反応しない点で酢酸が適している。有機溶媒の使用量は、アセチル化無水リンゴ酸の重量に対して0~5倍量、好ましくは0~等倍量である。

【0032】このようにして、リンゴ酸モノアミド類組成物としてアセチルリンゴ酸モノアミドが得られるが、これをさらに、40~90℃の条件下で水酸化カリウムなどの塩基を加えて1~5時間反応させた後、20~50℃の条件下で塩酸などの酸を加えて3~6時間反応させると、リンゴ酸モノアミドが得られる。塩の形態で用いる場合には、中和塩としては、カリウム、ナトリウム等のアルカリ土類金属、ジエタノールアミンやトリエタノールアミン等のアルカノールアミンが好ましい。

【0033】本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物は、界面活性剤として洗剤、化粧品、医薬品等に使用することができる。

【0034】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。また、以下の実施例において、「%」は「重量%」である。

【0035】尚、生成物の組成分析に使用されたNMRとHPLCとGCの条件を以下に示す。

【0036】NMR:揮発性が小さく熱により変化しやすい反応生成物が分析対象である。

日本電子(株)製300MHz核磁気共鳴型測定装置
使用溶媒:ジメチルスルホキシド-d₆、メタノール-d₄

【0037】GC:揮発性が大きく、熱分解しにくいジアミドと原料アミンが分析対象である。

検出:UV 210nm

【0039】比較例1

3リットルの4つ口フラスコにリンゴ酸369gとキシレン1417gとを仕込み、攪拌懸濁させながら加温した。液温度が100℃に達した時点で、徐々にラウリルアミン463gを滴下させた。反応温度を145℃迄上げ、6時間攪拌した。反応溶液から溶媒を留去し、NMR、HPLCにて反応物の組成を分析したところ、リン

ゴ酸イミド65.0%、リンゴ酸アミド10.0%、マレイン酸イミド5.0%、リンゴ酸3.0%、およびフマル酸2.0%、であった。また、GCにて原料アミンおよびジアミドを分析したところそれぞれ0.5%と7.0%であった。この反応組成物を塩基性条件下、冷却しながら、水溶液中で開環反応を行い、NMRとHPLCとGCにて反応物の組成を分析した。結果を表1に示す。

【0040】アセチル化無水リンゴ酸の製造例

攪拌機、温度計、還流管を備えた1リットル4つ口フラスコに、無水酢酸306g(3モル)、リンゴ酸201g(1.5モル)を仕込み、攪拌混合しながら硫酸0.1gを反応温度70℃に保ちつつ滴下した。仕込み後、70℃で2時間かけて熟成を行なった。反応溶液から副生した酢酸を減圧留去し、アセチル化無水リンゴ酸を得た。

【0041】実施例1

比較例1と同様の反応器に上記製造例で製造したアセチル化無水リンゴ酸474g(3.0モル)と酢酸600gとを仕込み、攪拌させながら50℃に加温し、徐々にラウリルアミン527g(2.85モル)を滴下させた。反応温度を70℃迄上げ、1時間攪拌した。反応溶液から溶媒を留去し、NMRとHPLCとGCにて反応物の組成を分析した。結果を表1に示す。

【0042】実施例2

実験例	(アセチル)リンゴ酸		マレイン酸 モノアミド	不純物	
	モノアミド			ジアミド	その他*
	α-体	β-体			
	[%]	[%]			
比較例 1	69.0	6.0	5.0	7.0	13.0
実施例 1	11.8	86.3	0.9	検出せず	1.0
実施例 2	11.7	86.1	1.2	検出せず	1.0
実施例 3	11.6	85.9	1.3	検出せず	1.2
実施例 4	11.0	80.5	6.3	検出せず	2.2

*フマル酸アミド、酢酸アミドを含む。

【0046】すすぎ性に関する評価実験

各種の1%界面活性剤水溶液5ミリリットル(比較例1及び実施例1~4で得られたものは、これに塩基で脱アセチル処理をした後、精製したものをを用いた)を手に取り、手洗いによってすすぎ性を評価した。すすぎ性の評価基準は以下の通りである。結果を表2に示す。

【0047】

	すすぎ性 [点]
比較例1	3
実施例1	5
実施例2	5
実施例3	5
実施例4	4
C ₁₂ 酢酸ベタイン	2
ラウリルアミノオキサイド	1

比較例1と同様の反応器に上記製造例で製造したアセチル化無水リンゴ酸474g(3.0モル)と酢酸600gとを仕込み、攪拌させながら50℃に加温し、徐々にヤシ由来アミン545g(2.85モル)を滴下させた。反応温度を70℃迄上げ、1時間攪拌した。反応溶液から溶媒を留去し、NMRとHPLCとGCにて反応物の組成を分析した。結果を表1に示す。

【0043】実施例3

比較例1と同様の反応器に上記製造例で製造したアセチル化無水リンゴ酸474g(3.0モル)と酢酸800gとを仕込み、攪拌させながら50℃に加温し、徐々にステアリルアミン766g(2.85モル)を滴下させた。反応温度を70℃迄上げ、1時間攪拌した。反応溶液から溶媒を留去し、NMRとHPLCとGCにて反応物の組成を分析した。結果を表1に示す。

【0044】実施例4

比較例1と同様の反応器に上記製造例で製造したアセチル化無水リンゴ酸474g(3.0モル)と酢酸600gとを仕込み、攪拌させながら50℃に加温し、徐々にラウリルアミン527g(2.85モル)を滴下させた。反応温度を110℃迄上げ、1時間攪拌した。反応溶液から溶媒を留去し、NMRとHPLCとGCにて反応物の組成を分析した。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

マレイン酸 モノアミド	不純物		その他*
	ジアミド		
	[%]	[%]	
5. 0	7. 0	13. 0	
0. 9	検出せず	1. 0	
1. 2	検出せず	1. 0	
1. 3	検出せず	1. 2	
6. 3	検出せず	2. 2	

*フマル酸アミド、酢酸アミドを含む。

5点：かなりさっぱり

4点：さっぱり

3点：ややヌルつく

2点：かなりヌルつく

1点：非常にヌルつく

【0048】

【表2】

【0049】

【発明の効果】本発明のリンゴ酸モノアミド類組成物の製造方法は、高純度アセチル化無水リンゴ酸を原料として使用して、穏和な条件下での第一アミン又は第二アミンとの開環アミド化を経由することによって、特別な精製を必要とせずに、不純物の少ないリンゴ酸モノアミド類組成物を得ることができる。また、本発明の製造方法

によって得られる不純物が少ないリンゴ酸モノアミド類組成物は、脱アセチル反応を経て目的とする製品へ導いた際に、不純物によりリンゴ酸モノアミド類組成物の特徴が弱まることが回避されることと、製品中で濁りを生じる等の問題を起こす原因となるジアミドの含量が少ないため、高い品質を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 徳子

東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン
株式会社内

(72)発明者 長岡 嘉雄

東京都墨田区本所一丁目3番7号ライオン
株式会社内

Fターム(参考) 4C083 AC301 AC521 AC641 EE01

EE03 EE07 FF01

4H003 AB06 DA02 FA21 FA23

4H006 AA02 AA03 AB12 AB20 AB68

AB70 AC53 BN10 BS10 BT12

BV34